

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-255852

(43)Date of publication of application : 16.10.1990

(51)Int.Cl.

C08L 27/06

C08K 3/24

C08K 5/10

(21)Application number : 01-268679

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 16.10.1989

(72)Inventor : HISATSUNE YASUNORI

(30)Priority

Priority number : 63305802 Priority date : 02.12.1988 Priority country : JP

(54) ANTISTATIC VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION AND MOLDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title composition which can give a molding excellent in antistatic properties and freed from blooming, bleeding, etc., by mixing a vinyl chloride resin with specified amounts of an ester plasticizer and a perchlorate compound.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. vinyl chloride resin (A) is mixed with 20-200 pts.wt. ester plasticizer (B) having at least one ester bond in the molecule and 0.5-30 pts.wt. compound (C) containing a perchlorate to produce an antistatic vinyl chloride resin composition. Examples of component B which can be desirably used include compounds of the formula (wherein R1 and R3 are each a 3-15 C alkyl or alkenyl; R2 is H or a methyl; and n is 3-20), e.g. triethylene glycol caprylate,. Examples of component C which can be desirably used include tetramethylammonium perchlorate and sodium perchlorate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-255852

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月16日

C 08 L 27/06
C 08 K 3/24
5/10

KGL
KGY

7167-4J
7167-4J

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全5頁)

⑮ 発明の名称 帯電防止性塩化ビニル系樹脂組成物および成形物

⑯ 特 願 平1-268679

⑰ 出 願 平1(1989)10月16日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)12月2日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-305802

㉑ 発 明 者 久 恒 康 典 千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地

㉒ 出 願 人 チ ッ ソ 株 式 会 社 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

㉓ 代 理 人 弁 理 士 佐々井 弥太郎 外1名

明 細 書

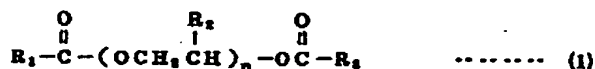
1. 発明の名称

帯電防止性塩化ビニル系樹脂組成物および成形物

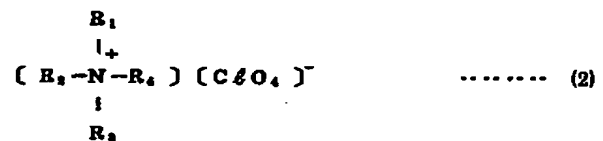
2. 特許請求の範囲

(1) 塩化ビニル樹脂100重量部に対して、分子中に少なくとも一つのエーテル結合をもつたエステル系可塑剤20～200重量部および過塩素酸塩を含む化合物0.5～30重量部を配合してなる帯電防止性塩化ビニル系樹脂組成物。

(2) 塩化ビニル樹脂100重量部に対して、一般式



(式中、 R_1 及び R_3 は炭素数が3～15のアルキル基またはアルケニル基、 R_2 は水素またはメチル基、 n は3～20の整数を表す。) で表わされるエステル系可塑剤20～200重量部および一般式



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール又はエーテル結合を有するアルキル基を示す。) で表わされる過塩素酸塩化合物0.5～30重量部を配合してなる帯電防止性塩化ビニル系樹脂組成物。

(3) 少なくとも一つのエーテル結合をもつたエステル系可塑剤が

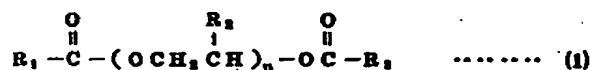


(式中、 X は炭素数2～8の芳香族または脂肪族もしくは脂環式の二塩基酸残基を、 R は同一又は異なつていてもよい、炭素数3～15のアルキル基を、 A は炭素数2～4のアルキレン基をそれぞれ表わし、 m 、 n は同一又は異なつていてもよい

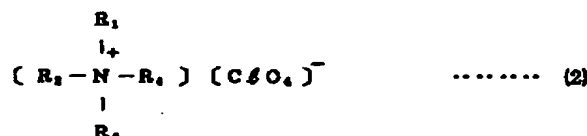
い1～7の整数である。ただしA+Rの合計炭素数は5～17とする。)で表わされる化合物である請求項(1)記載の組成物。

(4) 過塩素酸塩が過塩素酸リチウムであり0.5～5重量部配合してなる請求項(3)記載の組成物。

(5) 塩化ビニル樹脂100重量部に対して、一般式



(式中、 R_1 及び R_3 は炭素数が3～15のアルキル基またはアルケニル基、 R_2 は水素またはメチル基、 n は3～20の整数を表す。)で表わされるエステル系可塑剤20～200重量部および一般式



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール

(2)

又はエーテル結合を有するアルキル基を示す。)で表わされる過塩素酸塩化合物0.5～30重量部を含有する帯電防止性塩化ビニル系樹脂軟質成形物。

(6) 塩化ビニル樹脂100重量部に対して、一般式



(式中、 X は炭素数2～8の^{アルキル基、芳香族基、}脂肪族もしくは脂環式の二塩基酸残基を、 R は同一又は異なつていてもよい、炭素数3～15のアルキル基を、 A は炭素数2～4のアルキレン基をそれぞれ表わし、 m 、 n は同一又は異なつていてもよい1～7の整数である。ただしA+Rの合計炭素数は5～17とする。)で表わされるエステル系可塑剤20～200重量部および過塩素酸塩化合物0.5～30重量部を含有する帯電防止性塩化ビニル系樹脂軟質成形物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、帯電防止性に優れた軟質塩化ビニル系樹脂組成物および成形物に関する。

(従来の技術および問題点)

塩化ビニル樹脂は、安価で、成形性が良好なうえに優れた特性を有するため色々な用途に使われている。また可塑剤を配合することにより、成形物に軟らかさを持たせることができ、いろいろな風合いのものを作ることができる。しかし塩化ビニル樹脂成形物は、帯電しやすいのが欠点である。そのため帯電をきらうような用途には元来いろいろな工夫がなされてきた。たとえば、①カーボンブラックやカーボン繊維を添加する方法、②帯電防止剤と呼ばれる界面活性剤やこれに類するものを添加する方法、③帯電防止剤を成形体の表面に塗布する方法、をあげることができる。

しかし、これらの方法にはいずれも欠点がある。すなわち①の方法では、帯電防止には十分な効果があるが、成形物は黒色のものしかできない。色

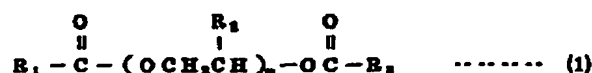
ものや透明な製品が得られない。②の方法では、帯電防止効果が十分ではなく、また添加した帯電防止剤などの表面へのにじみ出すブリード現象などの問題がある。また、③の方法は、効果が一時的なもので持続性がない。本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意研究の結果、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明の目的は十分帯電防止効果があり、透明な成形物が得られ、かつブリード現象のない成形物が得られる塩化ビニル系樹脂組成物を提供することである。また、帯電防止されたブリード現象のない軟質塩化ビニル系樹脂成形物を提供することである。

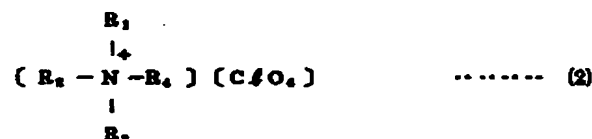
(問題点を解決するための手段)

本発明の帯電防止性塩化ビニル系樹脂組成物および成形物は、塩化ビニル樹脂100重量部に対して、分子中に少なくとも一つのエーテル結合をもつたエステル系可塑剤20～200重量部、過塩素酸塩を含む化合物0.5～30重量部を配合してなることを特徴とする。

更に詳しく本発明の組成物および成形物について(3)のべると、その一つは、塩化ビニル樹脂100重量部に対して、一般式



(式中、 R_1 及び R_3 は炭素数が3～15のアルキル基またはアルケニル基、 R_2 は水素またはメチル基、 n は3～20の整数を表す。) で表わされるエステル系可塑剤20～200重量部および一般式



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール又はエーテル結合を有するアルキル基を示す。) で表わされる過塩素酸塩化合物0.5～30重量部を配合してなることが特徴である。

ては共重合成分が50%未満含むものであり、共重合成分モノマーとして酢酸ビニル、ビニルエーテル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、エチレン、プロピレンなどをあげることができる。

本発明の組成物および成形物における分子中に少なくとも一つのエーテル結合を持つたエステル系可塑剤の例をつぎに示す。

一般式(1)で示される化合物の例としては、トリエチレングリコールのカプリル酸エステル、テトラエチレングリコールのオクチル酸エステル、ポリエチレングリコールと2エチル酪酸とのジエステル、ポリエチレングリコールと2-エチルヘキサ酸とのジエステルなどをあげることができる。その使用量は塩化ビニル樹脂100重量部に対して20～200重量部である。該可塑剤の使用量が少なすぎると帯電防止効果は低下する。逆に多すぎると成形物からの可塑剤のにじみだしが起こるので好ましくない。

一般式(3)で示されるエステル可塑剤としては、

他の一つは、塩化ビニル樹脂100重量部に対して、一般式



(式中、 X は炭素数2～8の芳香族または脂肪族もしくは脂環式の二塩基酸残基を、 R は同一又は異なつていてもよい、炭素数3～15のアルキル基を、 A は炭素数2～4のアルキレン基をそれぞれ表わし、 m 、 n は同一又は異なつていてもよい1～7の整数である。ただし $A+R$ の合計炭素数は5～17とする。) で表わされるエステル系可塑剤20～200重量部および過塩素酸塩を含む化合物0.5～30重量部配合してなることが特徴である。

本発明の組成物および成形物に使用される塩化ビニル樹脂としては、懸濁重合、塊状重合など特に重合方法によつて限定されるものではなく、塩化ビニルホモポリマーもしくはコポリマーまたはこれらの混合物が用いられる。該コポリマーとし

ジブチルセロソルフタレート、ジエチルセロソルフタレート、ジブチルセロソルフアジペート、ジエチルセロソルフアジペートがあげられる。また、つぎに示す化合物とアジピン酸とのジエステルまたはフタル酸とのジエステルをあげることができる。

エチレングリコールモノオクチルエーテル、
ジエチレングリコールモノメチルエーテル、
ジエチレングリコールモノブチルエーテル、
ジエチレングリコールモノヘプチルエーテル、
トリエチレングリコールモノメチルエーテル、
トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、
テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、
プロピレングリコールモノエチルエーテル、
プロピレングリコールモノオクチルエーテル、
ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、
ブチレングリコールモノエチルエーテル

本発明組成物および成形物に係わるエステル可塑剤の使用量は、塩化ビニル樹脂100重量部に対して20～200重量部である。該可塑剤の使

用量が少なすぎると帯電防止効果は低下する。逆に多すぎると成形物からの可塑剤のにじみ出しが起るので好ましくない。

本発明組成物および成形物に係わる過塩素酸塩を含む化合物の例として、一般式(2)で示される化合物としては、過塩素酸テトラメチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラプロピルアンモニウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、過塩素酸テトラペンチルアンモニウム、過塩素酸ジメチルジブチルアンモニウム、過塩素酸ジメチルラウリル-2-(2'ヒドロキシ)エトオキシエトオキシアンモニウムなどをあげることができる。また、過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、過塩素酸バリウムなどである。該過塩素酸塩を含む化合物の添加量は塩化ビニル樹脂100重量部に対して、0.5～5重量部が好ましい。添加量が少なすぎると帯電防止効果が不十分で、逆に多すぎると成形物から粉状または液

(4) 状のものがにじみだすブリード、ブルーム現象が発生する。

また、本発明の組成物および成形物にあつては、通常、軟質塩化ビニル樹脂、軟質塩化ビニリデン樹脂に添加される添加剤、たとえば高分子改質剤、熱安定剤、滑剤、顔料などを本発明の目的を損わない範囲内で使用することができる。

本発明の組成物および成形物を製造するための混合、混練方法は、公知の方法で行なうことができる。また、本発明の成形物はフィルム、シートなど軟質のものであり、通常の方法で成形可能である。

以下、本発明を実施例、比較例により説明する。なお、実施例において用いられた物性評価方法は、体積抵抗率はJIS K 6723 (軟質塩化ビニルコンパウンド)による。表面抵抗率はJIS K 6911に準ずる。ブリード性試験は、所定の条件で得られたシートを温度80℃、湿度80%で4日間放置し表面状態を観察し、表面にしみ出しがあるものを×、ないものを○とした。

実施例1～8、比較例1～8

平均重合度1030のポリ塩化ビニル(チッソ製ニポリット8L)、エーテル結合をもつたエステル系可塑剤、過塩素酸塩など、表に記載された所定の配合物を混合した後、直径8インチのロールで160℃5分間混練し厚さ約1.3mmのシートを得た。このシートを170℃で加圧成形し厚さ1mmのシートとした。

得られたシートはすべて透明なものであり、所定の方法により物性を測定した。その結果を表に示す。

(発明の効果)

本発明による塩化ビニル系樹脂成形物は、耐電防止性がすぐれ成形物表面に油状または白い粉末状になつてしみ出すいわゆるブルミングがなく、またブリーディングも起らない。また、従来は帯電防止性がすぐれてかつ透明な塩化ビニル樹脂フィルムが得られなかつたが、本発明の組成物によつて得られるようになった。

実施例1～8をみると、体積抵抗率、表面抵抗

率とも低く、いずれも帯電防止効果がすぐれていることがわかる。一方、比較例1、2では、DOPに市販の帯電防止剤を併用した場合で、比較例3、4、8は、DOPに過塩素酸塩類を併用した場合、比較例5～7は、分子中に少なくとも一つのエーテル結合を持つたエステル系可塑剤だけの場合で、いずれも体積抵抗率、表面抵抗率とも十分に低くはなく、帯電防止効果が不十分であることがわかる。

(5)
表

| 例 | | 実 施 例 | | | | | | | |
|-------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 配 | PVC(ポリ塩化ビニル) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | DOP(ジオクチルフタレート) | | | | | | | | |
| | PEG400-ジ2エチルヘキシルエステル | | | 50 | | | 48 | 45 | 40 |
| | ジブチルセロソルフタレート | 50 | | | 50 | | | | |
| | ジブチルセロソルブアジペート | | 50 | | | 50 | | | |
| 合 | 過塩素酸リチウム | 1 | 1 | | | | | | |
| | 過塩素酸テトラブチルアンモニウム | | | 1 | 1 | 1 | 2 | 5 | 10 |
| (9) | 帯電防止剤ゾンデスBL(松本油脂製薬㈱) | | | | | | | | |
| | ニューエレガンAI(花王石ケン㈱) | | | | | | | | |
| | ジブチルスズメルカプト | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 物 性 | 体積抵抗率 $\Omega \cdot \text{cm}$ | 8.1×10^7 | 2.4×10^8 | 2.0×10^7 | 2.5×10^8 | 7.2×10^7 | 1.0×10^8 | 4.8×10^7 | 2.3×10^7 |
| | 表面抵抗率 Ω | 5.3×10^8 | 5.9×10^8 | 1.0×10^9 | 6.2×10^8 | 2.0×10^9 | 4.1×10^8 | 1.8×10^9 | 7.6×10^7 |
| 耐 プ リ ー ド 性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

表 (つづき)

| 例 | | 比 較 例 | | | | | | | |
|-------------|--------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 配 | PVC(ポリ塩化ビニル) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | DOP(ジオクチルフタレート) | 50 | 50 | 50 | 50 | | | | 45 |
| | PEG400-ジ2エチルヘキシルエステル | | | | | 50 | | | |
| | ジブチルセロソルフタレート | | | | | | 50 | | |
| | ジブチルセロソルブアジペート | | | | | | | 50 | |
| 合 | 過塩素酸リチウム | | | 1 | | | | | |
| | 過塩素酸テトラブチルアンモニウム | | | | 1 | | | | 5 |
| (9) | 帯電防止剤ゾンデスBL(松本油脂製薬㈱) | 2 | | | | | | | |
| | ニューエレガンAI(花王石ケン㈱) | | 2 | | | | | | |
| | ジブチルスズメルカプト | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 物 性 | 体積抵抗率 $\Omega \cdot \text{cm}$ | 5.0×10^8 | 3.4×10^8 | 3.4×10^8 | 1.6×10^8 | 6.7×10^8 | 1.9×10^{11} | 3.2×10^{10} | 6.5×10^8 |
| | 表面抵抗率 Ω | 1.5×10^{11} | 8.5×10^{10} | 8.5×10^{10} | 3.1×10^{10} | 3.6×10^{10} | 2.0×10^{12} | 4.3×10^{11} | 1.1×10^9 |
| 耐 プ リ ー ド 性 | | × | × | × | × | × | × | × | × |